

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск

³ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

e-mail: uvarov@solid.nsc.ru

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ: ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ДИЗАЙНА*

Композиционные твердые электролиты типа «ионная соль – оксид» МХ-А можно рассматривать как новый класс ионных проводников, обладающих высокой ионной проводимостью. Сочетание высокой проводимости с повышенной механической прочностью, широкие возможности целенаправленного контролирования свойств электролита путем варьирования типа и концентрации добавки делают композиты перспективными для практического использования в реальных электрохимических системах. Оказалось, что возрастание проводимости при допировании дисперсными оксидами, наблюдается практически во всех композитах на основе классических (не суперионных) ионных солей и является общим эффектом, который требует научного объяснения и теоретического обоснования. Увеличение ионной проводимости при гетерогенном допировании может быть объяснено в рамках модели пространственного заряда, предложенной Вагнером и Майером, которая, в свою очередь, представляет собой вариант классической модели Френкеля. С помощью модели пространственного заряда удастся объяснить многие закономерности, наблюдаемые в композитах. При этом наиболее хорошо интерпретируются экспериментальные данные для композитов с добавками относительно крупнодисперсных оксидов. Однако модель пространственного заряда в ее классической форме корректна лишь для идеального кристалла, контактирующего с вакуумом или с бесструктурной средой и, естественно, не учитывает реальные особенности контакта фаз: изменение структуры ионного кристалла (например, при эпитаксиальном

контакте), влияние упругих напряжений, образование дислокаций и т. д. Кроме того, если концентрация дефектов на поверхности достаточно велика, то нельзя пренебрегать и взаимодействием между дефектами, приводящим к их упорядочению, образованию сверхструктур и даже к образованию метастабильных поверхностных фаз.

Известно, что проводимость композитов возрастает с уменьшением размера частиц допанта. Следовательно, для практических применений наиболее интересны композиты, содержащие оксиды с наноразмерными зернами (порядка 10 нм). Очевидно, что при равномерном перемешивании такого оксида с ионным компонентом должен образоваться нанокомпозит, свойства которого будут существенно зависеть от энергии поверхностного взаимодействия и особенностей контакта между фазами. В композитах с крупнозернистыми добавками наличие поверхностей или межфазных контактов, практически не отражается на объемных свойствах ионной соли, и увеличение проводимости является чисто поверхностным эффектом. Однако до сих пор во многих случаях остается неясным, что является первичной причиной роста проводимости: специфическое межфазное поверхностное взаимодействие или тривиальный эффект возрастания собственной поверхностной проводимости. Для ответа на этот вопрос необходимо иметь информацию о проводимости поликристаллов. В нанокомпозитах практически весь объем ионной соли находится на поверхности межфазного контакта, поэтому ее структура и термодинамические характеристики могут существенно изменяться. В частности, если у ионного соединения существует высокотемпературная разупорядоченная фаза, то в нанокомпозите она может оказаться стабильной при низких температурах. В этом случае состояния, стабилизированные поверхностным взаимодействием, являются неавтономными фазами, т. к. они не могут существовать в виде отдельных фаз. Примерами таких состояний могут быть адсорбированные или эпитаксиальные слои на поверхности различных веществ.

Композиты часто образуются при гетерогенных химических реакциях в качестве промежуточных продуктов. При этом в зависимости от относительных

значений энергии химической реакции, энергии адгезии, коэффициентов химической диффузии компонентов и степени протекания химической реакции могут образоваться самые различные композиты. Остановив реакцию на определенной стадии, можно получить композиты и нанокомпозиты с различной морфологией и разнообразными свойствами. Эти подходы часто используются при темплатном синтезе наноматериалов, катализаторов или различных электродных материалов для электрохимических устройств. Возможные примеры таких композитов представлены на рис. 1.

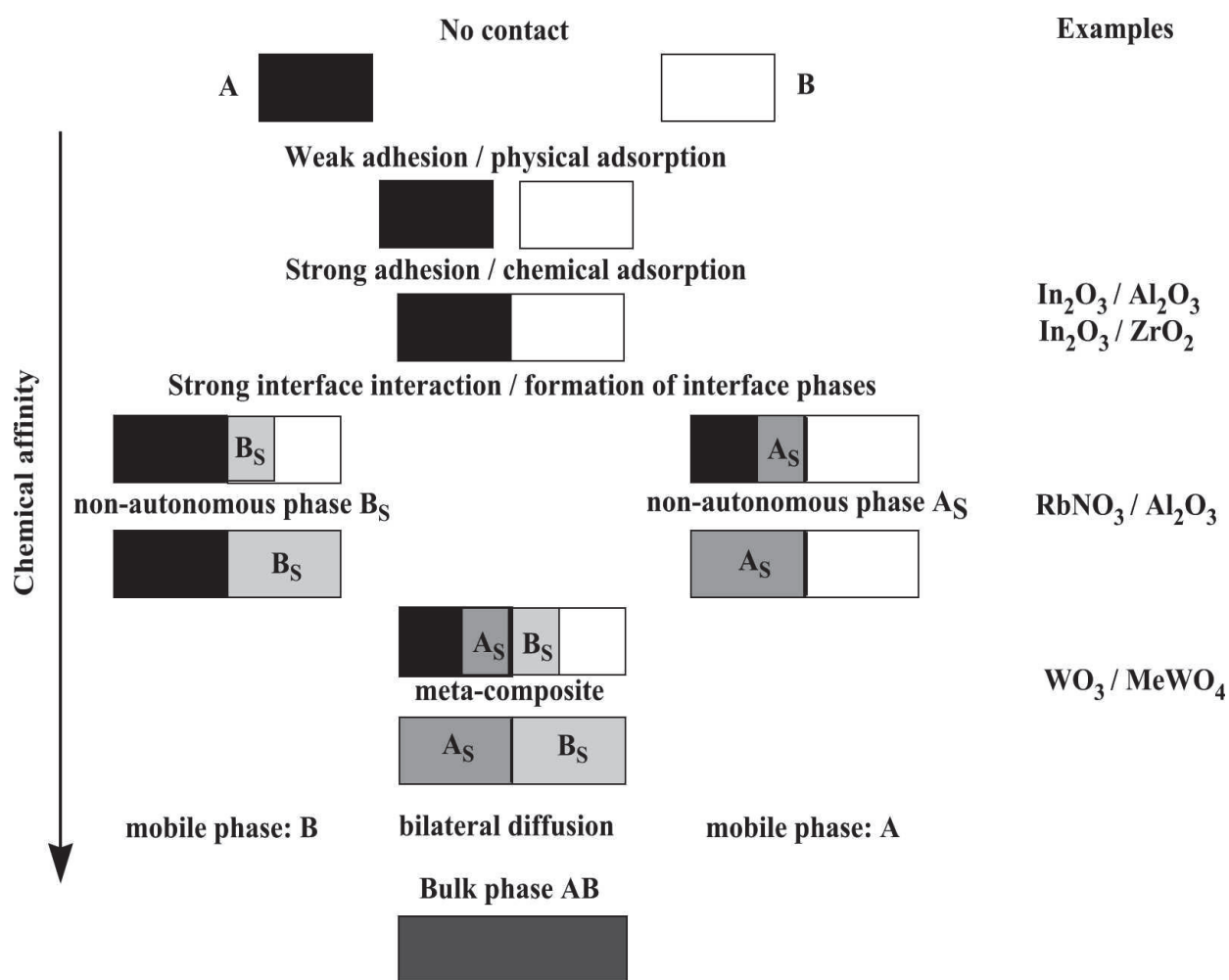


Рис. 1. Возможные продукты взаимодействия, образующиеся в бинарных системах в зависимости от энергии химического взаимодействия между компонентами (А. Я. Нейман, 2002 г.)

В данной работе сделан обзор результатов исследования композиционных ионных проводников, полученных лично автором или при его активном уча-

стии. Обсуждаются вопросы термодинамической стабильности нанокомпози-
тов, генезиса морфологии композита при спекании; анализируются возможные
механизмы межфазного поверхностного взаимодействия и общие закономерно-
сти изменения свойств ионных солей в широком ряду систем «ионная соль-
оксид»; рассматриваются размерные эффекты и методы количественной оценки
электропроводности и других физико-химических характеристик композитов.

*Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фунда-
ментальных исследований, грант № 18-29-11054-мк.*